


# **Continuous process for the preparation of polyester for foodstuff packaging**

<b>Publication number:</b> DE4309227 (A1)	<b>Also published as:</b>
<b>Publication date:</b> 1994-09-29	 US5362844 (A)
<b>Inventor(s):</b> THIELE ULRICH DR [DE]; KERPES HANS [DE] +	
<b>Applicant(s):</b> ZIMMER AG [DE] +	
<b>Classification:</b>	
- <b>international:</b> <b>B65D65/38; C08G63/80; B65D65/38; C08G63/00;</b> (IPC1-7): B65D65/38; C08G63/181; C08G63/183; C08G63/199; C08G63/672; C08G63/78; C08G63/80; C08G63/88	
- <b>European:</b> B65D65/38; C08G63/80	
<b>Application number:</b> DE19934309227 19930323	
<b>Priority number(s):</b> DE19934309227 19930323	
<b>Abstract of DE 4309227 (A1)</b> A continuous process for the preparation of low-modification polyethylene terephthalate for foodstuff packaging, in which a precondensate is polycondensed in the melt under specific conditions, the polycondensate is granulated, and the granules are first cured, then crystallised and polycondensed in the solid phase.	
Data supplied from the <i>espacenet</i> database — Worldwide	



⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENTAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 43 09 227 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 43 09 227.6  
㉔ Anmeldetag: 23. 3. 93  
㉕ Offenlegungstag: 29. 9. 94

㉙ Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**C 08 G 63/78**  
C 08 G 63/88  
C 08 G 63/80  
C 08 G 63/183  
B 65 D 65/38  
// C 08 G 63/199,  
63/181,63/672

**DE 43 09 227 A 1**

㉚ Anmelder:  
Zimmer AG, 60388 Frankfurt, DE

㉛ Erfinder:  
Thiele, Ulrich, Dr., 6454 Bruchköbel, DE; Kerpes,  
Hans, 8766 Großheubach, DE

㉞ Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Polyester für Lebensmittelverpackungen

㉟ Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von niedrig-modifiziertem Polyethylenterephthalat für Lebensmittelverpackungen, wobei unter Einhaltung spezifischer Bedingungen ein Präkondensat in der Schmelze polykondensiert wird, das Polykondensat granuliert und das Granulat zunächst gehärtet, dann kristallisiert und in der Festphase polykondensiert wird.

**DE 43 09 227 A 1**

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Polyester für Lebensmittelverpackungen, insbesondere niedrig modifizierte Polyethylenterephthalate, durch optimierte Schmelze-Polykondensation und Granulierung sowie mehrstufige Wärmebehandlung des Granulates.

Alle bekannten linearen Polyester für Lebensmittelverpackungen werden heute prinzipiell so hergestellt, daß ein durch Direktveresterung oder durch Umesterung erhaltenes Präkondensat in der Schmelze-Polykondensation lediglich auf einen mittleren Viskositätsgrad gebracht werden kann. Höhere Viskositäten werden durch nachfolgende Festphase-Polykondensation erzielt, der im allgemeinen eine Granulierung und Kristallisation vorangeht.

Polyester für Lebensmittelverpackungen muß außer einer hohen Viskosität eine möglichst niedrige Konzentration an freiem Acetaldehyd und an als Vinylester gebundenem Acetaldehyd aufweisen, da dieser den verpackten Lebensmitteln einen unangenehmen Geschmack und Geruch verleiht. Für Mineralwässer sollten in der Flaschenwand weniger als 3 ppm Acetaldehyd nachweisbar sein, entsprechend weniger als 1 ppm an freiem Acetaldehyd und weniger als 10 ppm an gebundenem Acetaldehyd in dem zur Flaschenherstellung eingesetzten Granulat, wobei noch niedrigere Werte bevorzugt werden. Nicht eingefärbte Verpackungen sollten hoch transparent und subjektiv farblos sein.

Aus der Literatur sind verschiedene Vorschläge zur Reduzierung des Acetaldehyd-Gehaltes von Polyester bekannt. Bei dem Verfahren der GB-A 2 051 100 sollen Acetaldehyd-Werte von mehr als 3 ppm im Granulat vermieden werden, indem das in der Festphase-Polykondensation einzusetzende Polyester-Granulat durch Nachspeisen von Dicarbonsäure nach der Veresterungsstufe auf einen Carboxyl-Endgruppen-Gehalt von etwa 40 bis 65 meq/kg eingestellt wird. Etwas günstigere Acetaldehyd-Werte von 0,9 bis 1,2 ppm im Granulat sollen nach dem Verfahren des US-A 4 340 721 erzielt werden, indem die Schmelze-Polykondensation bei einer Viskosität entsprechend 75 bis 90% der maximal möglichen Viskosität abgebrochen wird.

Bei dem Verfahren der DD-A 94 895 wird in der Festphase-Polykondensation ein Polyester mit einem Carboxyl-Endgruppen-Gehalt von maximal 1,4 val/mol, beispielsweise etwa 0,8 val/mol (entsprechend maximal etwa 52 meq/kg und beispielsweise etwa 30 meq/kg), eingesetzt, welcher zuvor einer Vakuum-Trocknung von zunächst 3 h bei 50°C, dann mehrere Stunden ansteigend bis und bei 175°C unterworfen wurde. Die Acetaldehyd-Problematik wird nicht angesprochen. Durch die Vortrocknung bei niedriger Temperatur soll ein hydrolytischer Abbau durch Oberflächenfeuchtigkeit verhindert werden, was allenfalls einem Unterbinden eines zusätzlichen Anstiegs der Acetaldehyd-Konzentration gleichkommt.

Andere Vorschläge betreffen die Ausführung der Festphase-Polykondensation, ohne Spezifizierung des vorangehenden Herstellungsprozesses. Die Realisierung der beispielsweise im EP-B 0 222 714 genannten Acetaldehyd-Werte von weniger als 0,5 ppm im Granulat ist daher von der Qualität des in der Festphase-Polykondensation eingesetzten Polyester-Granulats abhängig und nicht in jedem Fall gesichert.

Es besteht daher weiterhin Bedarf an einem Verfahren zur Herstellung von Polyester in einer für die Weiterverarbeitung zu Lebensmittelverpackungen geeigneten Qualität. Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von mit 0,5 bis 10 Gew.-% Comonomeren modifiziertem Polyethylenterephthalat mit einer Intrinsic-Viskosität von mindestens 0,60 dl/g und einem Gehalt des Granulates an freiem Acetaldehyd von weniger als 0,5 ppm und an gebundenem Acetaldehyd von weniger als 5 ppm, wobei diese Qualitätswerte in jedem Fall reproduzierbar sein sollen. Gleichzeitig sollte das Verfahren eine Produktion mit geringen Kosten für Verbrauchsmaterialien, Energien und Apparate ermöglichen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren entsprechend den Angaben der Patentansprüche gelöst. Wesentlich für die erfolgreiche Lösung der erfindungsgemäßen Aufgabe ist die gleichzeitige Einhaltung folgender Bedingungen:

1) Design und Betriebsparameter des letzten Schmelze-Polykondensationsreaktors werden so gewählt, daß das Polykondensat am Rektorausgang eine Intrinsic-Viskosität von 0,60 bis 0,95 dl/g, bevorzugt 0,65 bis 0,75 dl/g, eine Carboxyl-Endgruppen-Konzentration von 25 bis 45 meq/kg und einen Gehalt an freiem Acetaldehyd von weniger als 30 ppm, bevorzugt weniger als 25 ppm aufweist.

2) Verweilzeit und Temperatur der Polykondensatschmelze zwischen dem Austritt aus dem letzten Schmelze-Polykondensationsreaktor und dem Austritt aus dem Granulator werden so gewählt, daß der Gehalt an freiem Acetaldehyd am Austritt aus dem Granulator um weniger als 30 ppm, bevorzugt um weniger als 25 ppm höher liegt als der am Austritt aus dem Reaktor.

3) Das Polyester-Granulat mit einer spezifischen Oberfläche von 1,8 bis 2,9 m<sup>2</sup>/kg, bevorzugt 2,0 bis 2,6 m<sup>2</sup>/kg und einer mittels TMA gemessenen Temperatur der ersten Erweichung (Te-1) von 60 bis 75°C, bevorzugt 68 bis 72°C (Methode hiernach, vor den Beispielen angegeben) wird bei einer Temperatur im Bereich von 30°C bis Te-1 in Luft, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> oder beliebigen Gemischen daraus so lange gehärtet, bis die Temperatur der ersten Erweichung um 2 bis 12 °C, bevorzugt um 4 bis 8°C angestiegen ist (Te-2).

4) Das gehärtete Polyester-Granulat wird bei einer Temperatur im Bereich von Te-2 bis 230°C in trockener Luft, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> oder beliebigen Gemischen daraus so lange kristallisiert, bis die Temperatur der ersten Erweichung (Te-3) um 100 bis 150°C, bevorzugt um 110 bis 125°C höher ist als Te-2 und im gleichen Bereich liegt wie die Temperatur, bei der die anschließende Entaldehydisierung ausgeführt wird.

5) Bei der Entaldehydisierung bei einer Temperatur im Bereich von 175 bis 225 °C in trockener Luft, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> oder beliebigen Gemischen daraus liegt das Masse-Verhältnis Gas zu Polyester im Bereich von 0,05 bis 10,0 zu 1,0.

Ausgangsprodukt des erfindungsgemäßen Verfahrens ist ein mit 0,5 bis 10 Gew.-% Comonomeren modifizier-

tes Polyethylenterephthalat-Präkondensat mit einer Intrinsic-Viskosität im Bereich von 0,18 bis 0,50 dl/g, bevorzugt 0,20 bis 0,30 dl/g. Als Comonomere eignen sich insbesondere Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,4-Cyclohexandimethanol, Isophthalsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, Adipinsäure und Gemische hiervon. Die Herstellung des Präkondensats erfolgt in bekannter Weise durch Direktveresterung von Terephthalsäure oder durch Umesterung von Dimethylterephthalat mit Ethylenglykol unter Zusatz des Comonomers und Vorkondensation. Diethylenglykol entsteht während der Polyester-Synthese und muß daher nur zugesetzt werden, wenn eine Konzentration von mehr als etwa 0,8 Gew.-% gewünscht wird. Das Mol-Verhältnis Dirole zu Dicarbonsäuren und die Reaktionsbedingungen sind so einzustellen, daß das Präkondensat nicht mehr als 250 meq/kg, bevorzugt nicht mehr als 100 meq/kg Carboxyl-Endgruppen aufweist.

Das die üblichen Katalysator-Systeme enthaltende Präkondensat wird der Schmelze-Polykondensation zugeführt. Als Katalysator-System wird eine Kombination von Verbindungen des Antimons, Germaniums oder Titans mit einer Cobalt-Verbindung und einer Phosphor-Verbindung bevorzugt. Besonders bevorzugt werden 100–500 ppm, insbesondere 150–250 ppm Sb und 5–50 ppm, insbesondere 10–20 ppm Co und 5–100 ppm, insbesondere 10–30 ppm P.

Die Schmelze-Polykondensation muß mit möglichst hoher Reaktionsgeschwindigkeit bei möglichst niedriger Temperatur ausgeführt werden. Vorzugsweise erfolgt die Schmelze-Polykondensation in einem Ringscheibenreaktor bei vom Reaktoreingang zum Reaktorausgang ansteigender Temperatur im Bereich von 268 bis 288°C, vorzugsweise von 270 bis 282°C und unter hohem Vakuum. Eine geeignete Vorrichtung und Verfahrensweise ist Gegenstand der US-Patente 3 617 225 und 3 499 873, auf welche ausdrücklich verwiesen wird.

Die Betriebsparameter des Schmelze-Polykondensationsreaktors werden so eingestellt, daß das Polykondensat am Reaktorausgang eine Intrinsic-Viskosität im Bereich von 0,60 bis 0,95 dl/g, bevorzugt 0,65 bis 0,75 dl/g, eine Carboxyl-Endgruppen-Konzentration von 25 bis 45 meq/kg und einen Gehalt an freiem Acetaldehyd von weniger als 30 ppm, bevorzugt weniger als 25 ppm aufweist. Der Acetaldehyd-Gehalt ist um so niedriger, je niedriger die Polykondensationstemperatur und je höher die Polykondensationsgeschwindigkeit. Es besteht somit eine direkte Abhängigkeit vom Reaktor-Design.

Die Intrinsic-Viskosität des herzustellenden Polyesters für Lebensmittelverpackungen setzt sich aus der in der Schmelzphase erzielten Intrinsic-Viskosität und der mit der nachfolgenden Festphase-Behandlung einhergehenden Zunahme der Intrinsic-Viskosität zusammen. Die Festphase-Behandlung ist hierbei auf die Erzielung der gewünschten niedrigen Acetaldehyd-Werte auszurichten, wobei die Zunahme der Intrinsic-Viskosität lediglich der diese Entaldehydisierung begleitenden entsprechen sollte. Die in der Schmelzphase erzielte Intrinsic-Viskosität sollte daher um wenig niedriger als die gewünschte End-Viskosität liegen, beispielsweise um 0,05 bis 0,15 dl/g, bevorzugt um 0,07 bis 0,12 dl/g niedriger als diese End-Viskosität.

Das Polykondensat wird anschließend einem Granulator zugeführt. Während üblicherweise die Anordnung des Granulators durch die vorhandenen räumlichen Gegebenheiten bestimmt wird, was teilweise sehr lange Zuleitungen erfordert, ist erfindungsgemäß der Granulator unmittelbar am Ausgang des Polykondensationsreaktors anzuschließen. Verweilzeit und Temperatur der Polykondensat-Schmelze zwischen dem Austritt aus dem Reaktor und dem Austritt aus dem Granulator sind so zu wählen, daß der Gehalt an freiem Acetaldehyd am Austritt aus dem Granulator um weniger als 30 ppm, bevorzugt um weniger als 25 ppm höher liegt als der am Austritt aus dem Reaktor. Entsprechend muß die Verweilzeit unter 5 min, bevorzugt unter 3 min liegen bei einer Temperatur, die gleich oder kleiner ist als die Temperatur am Reaktor-Ausgang. Diese Bedingung ist erfindungswesentlich, da nur der Einsatz eines Polykondensat-Granulates mit gleichmäßig niedrigem Acetaldehyd-Gehalt für die Festphase-Entaldehydisierung zu dem gewünschten für Lebensmittelverpackungen geeigneten Polyester in reproduzierbarer Weise führt.

Eine weitere Bedingung ist eine spezifische Oberfläche des Granulates im Bereich von 1,8 bis 2,9 m<sup>2</sup>/kg, bevorzugt 2,0 bis 2,6 m<sup>2</sup>/kg, was bei regulärer Granulat-Form einem Chips-Gewicht von etwa 5 bis 20 mg, bevorzugt 8 bis 15 mg entspricht.

Das den Granulator verlassende, weitgehend amorphe Polyester-Granulat weist eine mittels TMA (Thermo-Mechanische Analyse) bei 2°C Aufheizgeschwindigkeit und einer Belastung von 0,5 N gemessene Temperatur der ersten Erweichung (Te-1) im Bereich von 60 bis 75°C, bevorzugt 68 bis 72°C auf.

Erfindungsgemäß wird dieses Granulat vor der an sich bekannten Kristallisation und Entaldehydisierung einer Härtung bei einer Temperatur unterhalb der Glasumwandlungstemperatur unterworfen. Hierzu wird das Granulat in einem Behälter in Luft, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> oder beliebigen Gemischen daraus, deren Taupunkt unter der Behandlungstemperatur liegt, bei einem Masse-Verhältnis Gas zu Polyester im Bereich von 0,05 bis 5,0 zu 1,0 so lange einer Temperatur im Bereich von 30 °C bis Te-1 ausgesetzt, bis die Temperatur der ersten Erweichung des Polyesters (Te-2) um 2 bis 12°C, bevorzugt um 4 bis 8°C gegenüber Te-1 angestiegen ist. Hierfür sind 5 bis 150 h, bevorzugt 20 bis 40 h erforderlich, wobei die Behandlungsdauer um so kürzer ist, je höher die Behandlungstemperatur.

Diese Härtung bewirkt bereits eine partielle Entaldehydisierung, bezogen auf freies Acetaldehyd um bis zu 50%. Außerdem schafft sie günstige Bedingungen für die spätere Kristallisation und Entaldehydisierung. Darüber hinaus erlaubt die Chips-Härtung, bedingt durch das niedrige Temperatur-Niveau, eine Nutzung von Prozeßabwärme, z. B. aus der Schmelze-Polykondensation, der Kristallisation und/oder der Entaldehydisierung. Der Energiebedarf in der nachfolgenden Kristallisation verringert sich entsprechend der Vorwärmung.

Das gehärtete Granulat wird anschließend, in an sich bekannter Weise, der Kristallisation in trockener (Taupunkt unter –20 °C) Luft, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> oder beliebigen Gemischen daraus, bei einem Masse-Verhältnis Gas zu Polyester im Bereich von 0,05 bis 12,0 zu 1,0, bei Kristallisation im Festbett von 0,05 bis 2,0 zu 1,0, und bei einer Temperatur im Bereich von Te-2 bis 230°C unterworfen, wobei erfindungsgemäß die Kristallisation so lange fortgeführt wird, bis die Temperatur der ersten Erweichung des Polyesters (Te-3) um 100 bis 150°C, bevorzugt

um 110 bis 125°C gegenüber Te-2 angestiegen ist und im gleichen Bereich liegt wie die Temperatur, bei der die anschließende Entaldehydisierung ausgeführt wird. Unter gleichem Bereich ist hier zu verstehen, daß bei Ausführung der Entaldehydisierung bei relativ niedriger Temperatur bis etwa 190°C, wie dies bei sauerstoffhaltigen Behandlungsgasen der Fall ist, Te-3 auch wenige Grade niedriger sein kann als die Entaldehydisierungstemperatur, während bei höherer Entaldehydisierungstemperatur Te-3 um einige Grade höher sein sollte als die Entaldehydisierungstemperatur. Je nach Einsatz-Polyester, insbesondere Comonomer-Art und -Konzentration, sind hierfür 0,5 bis 5,0 h, bevorzugt 1,0 bis 2,0 h erforderlich. Im Normalfall erfolgt gleichzeitig zur Kristallisation eine weitere, partielle Entaldehydisierung.

Das kristallisierte Granulat wird dann in bekannter Weise der Entaldehydisierung in trockener (Taupunkt unter -20°C) Luft, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> oder beliebigen Gemischen daraus bei einer Temperatur im Bereich von 175 bis 225°C, bevorzugt 180 bis 190°C so lange unterworfen, bis die gewünschten Acetaldehyd-Werte erreicht sind. Gleichzeitig zur Entaldehydisierung erfolgt eine leichte Festphase-Polykondensation des Polyesters. Überraschenderweise wies der erfindungsgemäß hergestellte Polyester eine höhere, subjektive Farblosigkeit (bläulich-weiß, nicht gelblich) auf, wenn bezogen auf Polyester geringere Mengen an Behandlungsgas verwendet wurden. Als günstig erwies sich ein Masse-Verhältnis Gas zu Polyester im Bereich von 0,05 bis 10,0 zu 1,0, bei Entaldehydisierung im Festbett von 0,05 bis 2,0 zu 1,0.

Für die Härtung, die Kristallisation und die Entaldehydisierung können Behandlungsgase verschiedener oder gleicher Zusammensetzung eingesetzt werden.

Das erfindungsgemäß hergestellte, niedrig-modifizierte Polyethylenterephthalat hat eine Intrinsic-Viskosität von mindestens 0,60 dl/g, einen Gehalt an freiem Acetaldehyd von weniger als 0,5 ppm und an gebundenem Acetaldehyd von weniger als 5 ppm und eignet sich daher in hervorragender Weise zur Herstellung von Lebensmittelverpackungen. Besonders hervorzuheben ist der niedrige Gehalt an gebundenem Acetaldehyd, da dieser wesentlich für den Anstieg des freien Acetaldehyds während der Verarbeitung zu Verpackungsmaterialien verantwortlich ist.

Die hier angegebenen Polyester-Kenndaten wurden wie folgt bestimmt:

#### Intrinsic-Viskosität

125 mg Polyester werden in 25 ml eines Gemisches aus Phenol und 1,2-Dichlorbenzol (3 zu 2 Gew.-Teile) gelöst und die Viskosität dieser Lösung bei 25°C nach Ubbelohde bestimmt. Aus der so erhaltenen relativen Viskosität wird die Intrinsic-Viskosität nach Billmeyer berechnet.

#### Gehalt an freiem, im Polyester physikalisch gelösten Acetaldehyd

Das zu analysierende Ethylenterephthalat-Polymer wird nach Abkühlung mit flüssigem Stickstoff gemahlen, und die Siebfraction kleiner 0,4 mm für die Analyse verwendet. 2,0 g der zu bestimmenden Polyester-Probe werden in eine mit Stickstoff gespülte 30-ml-Flasche mit Septum gegeben, die Flasche verschlossen und während 90 min bei 150°C gehalten. Durch das Septum wird dem Gasraum der Flasche eine 2-ml-Probe des Stickstoff-Acetaldehyd-Gasgemisches entnommen und der Acetaldehydgehalt gaschromatographisch bestimmt.

#### Gehalt an im Polyester chemisch gebundenem Acetaldehyd

2,0 g der, wie zuvor beschriebenen, gemahlenen und gesiebten Polyester-Probe werden in eine mit Stickstoff gespülte 30-ml-Flasche mit Septum gegeben und 1,0 g destilliertes Wasser zugesetzt. Nach Verschließen der Flasche wird diese 15 h bei 150°C gehalten, danach auf 90°C abgekühlt und bei dieser Temperatur 90 min gehalten. Die Bestimmung des Acetaldehyds erfolgt, wie zuvor, gaschromatographisch an einer 2-ml-Probe.

#### Temperatur der ersten Erweichung (Te)

Ein Chips der Polyester-Probe wird in die Meßzelle des METTLER Analyzer Typ TMA 40 eingebracht, der Meßfühler auf die Chips-Probe aufgesetzt und mit 0,5 N belastet. Danach wird das Temperaturprogramm mit einer Aufheizrate von 2,0°C/min gestartet und die Verformung der Probe in Funktion der Temperatur aufgezeichnet. Die Verformungskurve wird unter Zugrundelegung einer Empfindlichkeit von 500 µm dahingehend ausgewertet, daß die Temperatur der ersten sichtbaren Verformung als Temperatur der ersten Erweichung (Te) gewertet wird. Angegeben wird der Mittelwert von 3 Messungen.

#### Beispiele 1 bis 3

Ein mit 2,5 Gew.-% Isophthalsäure und 1,2 Gew.-% Diethylenglykol modifiziertes Polyethylenterephthalat-Präkondensat wurde in Gegenwart von 180 ppm Sb und 10 ppm P (in Form ihrer Verbindungen) in einem Ringscheibenreaktor in der Schmelze polykondensiert. Das Polykondensat wird granuliert und das amorphe Granulat in Luft mit einem Taupunkt von +15°C gehärtet. Das gehärtete Granulat wird im Festbett in Luft mit einem Taupunkt von -25°C kristallisiert und anschließend das kristallisierte Granulat im Festbett in Luft mit einem Taupunkt von -60°C entaldehydisiert.

Die angewandten Verfahrensparameter und die Polymer-Eigenschaften sind in Tabelle 1 zusammengestellt:

Tabelle 1: Beispiele

Beispiel Nr.	1	2	3
Präkondensat			
Intrinsic Viskosität, dl/g	0,23	0,25	0,21
freie COOH-Gruppen, meq/kg	100	100	45
Schmelzepolykondensation			
Eintrittstemperatur, °C	274	274	276
Austrittstemperatur, °C	281	282	281
Polykondensat am Reaktorausgang			
Intrinsic Viskosität, dl/g	0,68	0,64	0,60
freie COOH-Gruppen, meq/kg	25	23	21
freier Acetaldehyd, ppm	14	12	14
Amorphes Granulat			
Spez. Oberfläche, m <sup>2</sup> /kg	2,35	2,25	2,25
Chips-Gewicht, mg/Chip	9	10	10
freier Acetaldehyd, ppm	35	40	35
Te-1, °C	71	71	71
Härtung			
Temperatur, °C	60	65	60
Verweilzeit, h	20	18	20
Gehärtetes Granulat			
freier Acetaldehyd, ppm	10	12	9
Te-2, °C	77	76	77
Kristallisation			
Temperatur, °C	185	180	189
Verweilzeit, h	2	2	2
Gewichtsverhältnis			
Gas : Granulat	0,1 : 1	0,1 : 1	0,2 : 1
Kristallisiertes Granulat			
Te-3, °C	188	185	190
Entaldehydisierung			
Temperatur, °C	188	185	188
Verweilzeit, h	12	14	12
Gewichtsverhältnis			
Gas : Granulat	1 : 1	1,25 : 1	1 : 1
Entaldehydisiertes Granulat			
Intrinsic Viskosität, dl/g	0,78	0,74	0,72
freier Acetaldehyd, ppm	< 0,5	< 0,5	< 0,5
gebundener Acetaldehyd, ppm	4	4,5	3,5

## Beispiele 4 bis 6 (Vergleichsbeispiele)

Ein mit 2,5 Gew.-% Isophthalsäure und 1,2 Gew.-% Diethylenglykol modifiziertes Polyethylenterephthalat wurde in Gegenwart von 180 ppm Sb und 10 ppm P (in Form ihrer Verbindungen) in einem Ringscheibenreaktor in der Schmelze polykondensiert und wie in Beispiel 1 bis 3 beschreiben, weiterbehandelt, jedoch mit den folgend aufgeführten Abweichungen vom erfindungsgemäßen Verfahren. Die angewandten Verfahrensparameter und die Polymer-Eigenschaften sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

In Beispiel 4 erfolgt die Härtung des amorphen Granulates bei zu niedriger Temperatur (22°C). Bei dieser niedrigen Temperatur konnte weder ein Anstieg der Temperatur der ersten Erweichung noch eine partielle Entaldehydisierung erreicht werden. Das in der nachfolgenden Kristallisation zum Einsatz kommende Granulat

hat die gleichen Eigenschaften wie nicht gehärtetes, amorphes Granulat. Die Folge sind, wie ein Vergleich mit dem ansonsten ähnlichen Beispiel 2 zeigt, erhöhte Acetaldehyd-Werte des entaldehydisierten Granulates.

Bei Beispiel 5 wurde die Härtung ebenfalls bei der zu niedrigen Temperatur von 22°C ausgeführt. Zusätzlich erfolgte die Schmelze-Polykondensation bei zu hoher Temperatur, insbesondere bei zu hoher Austrittstemperatur (290°C), was einen zu hohen Gehalt an freiem Acetaldehyd am Reaktorausgang (40 ppm) bewirkte. Eine weitere Verschlechterung der Acetaldehyd-Werte des entaldehydisierten Granulates ist die Folge.

Im Beispiel 6 hatte das amorphe Granulat eine zu geringe spezifische Oberfläche (1,45 m<sup>2</sup>/kg). Wie ein Vergleich mit dem ansonsten ähnlichen Beispiel 1 zeigt, läßt sich so nur eine unvollständige Entaldehydisierung erreichen. Die Acetaldehyd-Werte des gehärteten Granulates sind etwa doppelt so hoch und die des entaldehydisierten Granulates etwa 4- bis 5mal höher als Beispiel 1. Der Anstieg der Intrinsic-Viskosität während der Festphase-Behandlung ist außerdem geringer.

Tabelle 2: Vergleichs-Beispiele

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Vergleichs-Beispiel Nr.	4	5	6
Präkondensat			
Intrinsic Viskosität, dl/g	0,23	0,20	0,22
freie COOH-Gruppen, meq/kg	80	40	60
Schmelzepolykondensation			
Eintrittstemperatur, °C	274	284	274
Austrittstemperatur, °C	282	290	281
Polykondensat am Reaktorausgang			
Intrinsic Viskosität, dl/g	0,64	0,64	0,66
freie COOH-Gruppen, meq/kg	22	31	24
freier Acetaldehyd, ppm	13	40	14
Amorphes Granulat			
Spez. Oberfläche, m <sup>2</sup> /kg	2,25	1,95	1,45
Chips-Gewicht, mg/Chip	10	18	26
freier Acetaldehyd, ppm	38	64	36
Te-1, °C	71	71	71
Härtung			
Temperatur, °C	22	22	60
Verweilzeit, h	24	24	20
Gehärtetes Granulat			
freier Acetaldehyd, ppm	38	62	20
Te-2, °C	71	71	75
Kristallisation			
Temperatur, °C	185	180	185
Verweilzeit, h	2	2	2
Gewichtsverhältnis			
Gas : Granulat	0,1 : 1	0,1 : 1	0,1 : 1
Kristallisiertes Granulat			
Te-3, °C	185	182	187
Entaldehydisierung			
Temperatur, °C	185	185	185
Verweilzeit, h	12	14	14
Gewichtsverhältnis			
Gas : Granulat	1 : 1	0,5 : 1	1 : 1
Entaldehydisiertes Granulat			
Intrinsic Viskosität, dl/g	0,72	0,66	0,68
freier Acetaldehyd, ppm	0,9	1,5	2,5
gebundener Acetaldehyd, ppm	6	12	12

Ähnliche Ergebnisse wie in den vorangehenden Beispielen mit Diethylenglykol und Isophthalsäure modifizierten Polyethylenterephthalat, werden mit anderen niedrig-modifizierten Polyethylenterephthalaten erreicht, wobei bei denen mit Diethylenglykol oder mit Diethylenglykol, 1,4-Cyclohexandimethanol und Isophthalsäure modifizierten wirtschaftlich die größte Bedeutung zukommt.

Gleichwertig zur Festphase-Behandlung in Luft ist auch die in Gegenwart von N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> oder deren Gemischen. Grundsätzlich können bei sauerstofffreien Behandlungsgasen höhere Temperaturen innerhalb der für Kristallisation und Entaldehydisierung angegebenen Bereiche unter gleichzeitiger Reduzierung der Behandlungsdauer angewandt werden.

#### Patentansprüche

1. Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von mit 0,5 bis 10 Gew.-% Comonomeren modifiziertem Polyethylenterephthalat mit einer Intrinsic-Viskosität von mindestens 0,60 dl/g, einem am Granulat gemessenen Gehalt an freiem Acetaldehyd von weniger als 0,5 ppm und an gebundenem Acetaldehyd von weniger als 5 ppm, **dadurch gekennzeichnet**, daß

a) ein mit 0,5 bis 10 Gew.-% anderer Dicarbonsäuren und/oder Diole modifiziertes Polyethylenterephthalat-Präkondensat mit einer Intrinsic-Viskosität von 0,18 bis 0,50 dl/g in einem Schmelze-Polykondensationsreaktor bei im Bereich von 268 bis 288°C ansteigender Temperatur in Gegenwart üblicher Katalysator-Systeme zu einem Polykondensat mit, gemessen am Reaktorausgang, einer Intrinsic-Viskosität im Bereich von 0,60 bis 0,95 dl/g, 25 bis 45 meq/kg an Carboxyl-Endgruppen und einem Gehalt an freiem Acetaldehyd von weniger als 30 ppm polykondensiert wird,

b) das Polykondensat einem Granulator zugeführt wird und zu amorphem Granulat mit einer spezifischen Oberfläche von 1,8 bis 2,9 m<sup>2</sup>/kg verarbeitet wird, wobei zwischen Reaktorausgang und Granulatore Austritt die Temperatur nicht höher ist als am Reaktorausgang und die Verweilzeit einem Anstieg des Gehalts an freiem Acetaldehyd von weniger als 30 ppm entspricht,

c) das amorphe Granulat mit einer mittels TMA bei 2°C Aufheizgeschwindigkeit gemessenen Temperatur der ersten Erweichung (Te-1) im Bereich von 60 bis 75°C bei einer Temperatur im Bereich von 30°C bis Te-1 in Luft, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> oder beliebigen Gemischen daraus, deren Taupunkt unter der Härtungstemperatur liegt, so lange gehärtet wird, bis die Temperatur der ersten Erweichung (Te-2) um 2 bis 12°C angestiegen ist,

d) das gehärtete Granulat bei einer Temperatur im Bereich von Te-2 bis 230°C in Luft, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> oder beliebigen Gemischen daraus, deren Taupunkt unter -20°C liegt, bei einem Masse-Verhältnis Gas zu Granulat im Bereich von 0,05 bis 12,0 zu 1,0 so lange kristallisiert wird, bis die Temperatur der ersten Erweichung (Te-3) um 100 bis 150°C gegenüber Te-2 angestiegen ist und im gleichen Bereich liegt wie die Temperatur, bei der die nachfolgende Festphase-Polykondensation ausgeführt wird,

e) das kristallisierte Granulat bei einer Temperatur im Bereich von 175 bis 225°C in Luft, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> oder beliebigen Gemischen daraus, deren Taupunkt unter -20°C liegt, bei einem Masse-Verhältnis Gas zu Granulat im Bereich von 0,05 bis 10,0 zu 1,0 so lange polykondensiert wird, bis die gewünschte Intrinsic-Viskosität erreicht ist.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Comonomere Diethylenglykol, 1,4-Cyclohexandimethanol, Isophthalsäure oder Gemische daraus verwendet werden.

3. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß in Stufe b) der Anstieg des Gehaltes an freiem Acetaldehyd weniger als 25 ppm beträgt, und daß Te-1 gleich 68 bis 72°C, Te-2 gleich Te-1 plus 4 bis 8°C und Te-3 gleich Te-2 plus 110 bis 125°C ist.



- Leerseite -